

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-294432

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

H01L 27/10  
H01L 27/04  
H01L 21/822  
H01L 27/108  
H01L 21/8242  
H01L 21/8247  
H01L 29/788  
H01L 29/792

(21)Application number : 09-103457

(71)Applicant : SONY CORP

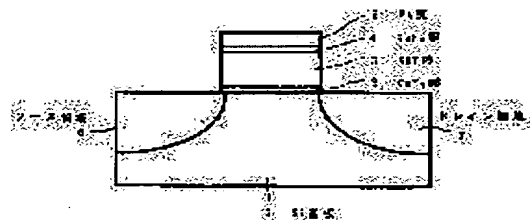
(22)Date of filing : 21.04.1997

(72)Inventor : CHRISTIAN GOODREHBN

**(54) FERROELECTRIC CAPACITOR, FERROELECTRIC NONVOLATILE STORAGE DEVICE, AND FERROELECTRIC DEVICE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ferroelectric capacitor, a ferroelectric nonvolatile storage device, and a ferroelectric device which can prevent the reaction and/or diffusion between a ferroelectric film and an Si substrate, metallic film, or electrode at the time of laminating the ferroelectric film on the Si substrate, metallic film, or electrode or the metallic film or electrode on the ferroelectric film.

**SOLUTION:** At the time of laminating a ferroelectric film of, for example,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  an (SBT) film 3 and a metallic film, such as the Pt film 5 upon an Si substrate 1 in a ferroelectric nonvolatile memory, reaction and/or diffusion preventing films composed of the fluoride of one or more kinds of alkaline earth metal elements selected out of a group composed of Ca, Sr, and Ba, for example,  $\text{CaF}_2$  films 2 and 4 are respectively provided between the Si substrate 1 and SBT film 3 and between the SBT film 3 and Pt film 5.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

14.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

**[Claim 1]** The ferroelectric capacitor characterized by to prepare the reaction and/or the diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which becomes either [ at least ] between the above-mentioned semi-conductor base and the above-mentioned ferroelectric film or between the above-mentioned ferroelectric film and the above-mentioned electrode from calcium, strontium, and barium in the ferroelectric capacitor of the structure which sandwiched the ferroelectric film between the semi-conductor base and the electrode.

**[Claim 2]** The above-mentioned semi-conductor base is a ferroelectric capacitor according to claim 1 characterized by being a silicon base.

**[Claim 3]** The thickness of the above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film is a ferroelectric capacitor according to claim 1 characterized by being 5-50nm.

**[Claim 4]** The above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film are CaF<sub>2</sub>. The film, SrF<sub>2</sub> film, or BaF<sub>2</sub> Ferroelectric capacitor according to claim 1 characterized by being the film.

**[Claim 5]** In the ferroelectric capacitor of the structure which sandwiched the ferroelectric film between the 1st electrode and the 2nd electrode Between the 1st electrode of the above, and the above-mentioned ferroelectric film, or to either [ at least ] between the above-mentioned ferroelectric film and the 2nd electrode of the above The ferroelectric capacitor characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

**[Claim 6]** The thickness of the above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film is a ferroelectric capacitor according to claim 5 characterized by being 5-50nm.

**[Claim 7]** The above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film are CaF<sub>2</sub>. The film, SrF<sub>2</sub> film, or BaF<sub>2</sub> Ferroelectric capacitor according to claim 5 characterized by being the film.

**[Claim 8]** The semi-conductor base of the 1st conductivity type, the ferroelectric film on the above-mentioned semi-conductor base, and the gate electrode on the above-mentioned ferroelectric film, In the ferroelectric nonvolatile storage which has the source field and drain field of the 2nd conductivity type which were prepared into the above-mentioned semi-conductor base in the part of the both sides of the above-mentioned gate electrode Between the above-mentioned semi-conductor base and the above-mentioned ferroelectric film or to either [ at least ] between the above-mentioned ferroelectric film and the above-mentioned gate electrode The ferroelectric nonvolatile storage characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

**[Claim 9]** The above-mentioned semi-conductor base is a ferroelectric nonvolatile storage according to claim 8 characterized by being a silicon base.

**[Claim 10]** The thickness of the above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film is a ferroelectric nonvolatile storage according to claim 8 characterized by being 5-50nm.

**[Claim 11]** The above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film are CaF<sub>2</sub>. The film and SrF<sub>2</sub> The film or BaF<sub>2</sub> Ferroelectric nonvolatile storage according to claim 8 characterized by being the film.

**[Claim 12]** It has the memory cell which consists of a ferroelectric capacitor of the structure which sandwiched the ferroelectric film between the MIS mold field-effect transistor for a drive, and the 1st electrode and the 2nd electrode. The gate electrode of the above-mentioned MIS mold field-effect transistor is connected with a word

line. The source field of the above-mentioned MIS mold field-effect transistor is connected with a bit line. In the ferroelectric nonvolatile storage with which the drain field of the above-mentioned MIS mold field-effect transistor is connected with the 1st electrode of the above of the above-mentioned capacitor, and the 2nd electrode of the above of the above-mentioned capacitor is set as the predetermined reference potential Between the 1st electrode of the above of the above-mentioned capacitor, and the above-mentioned ferroelectric film, or to either [ at least ] between the above-mentioned ferroelectric film and the 2nd electrode of the above The ferroelectric nonvolatile storage characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

[Claim 13] The thickness of the above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film is a ferroelectric nonvolatile storage according to claim 12 characterized by being 5-50nm.

[Claim 14] The above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film are  $\text{CaF}_2$ . The film and  $\text{SrF}_2$  The film or  $\text{BaF}_2$  Ferroelectric nonvolatile storage according to claim 12 characterized by being the film.

[Claim 15] Ferroelectric equipment characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium between the above-mentioned silicon base and the above-mentioned ferroelectric film in the ferroelectric equipment which has a silicon base and the ferroelectric film on the above-mentioned silicon base.

[Claim 16] The thickness of the above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film is ferroelectric equipment according to claim 15 characterized by being 5-50nm.

[Claim 17] The above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film are  $\text{CaF}_2$ . The film and  $\text{SrF}_2$  The film or  $\text{BaF}_2$  Ferroelectric equipment according to claim 15 characterized by being the film.

[Claim 18] In the ferroelectric equipment which has a silicon base, the ferroelectric film on the above-mentioned silicon base, and a metal membrane on the above-mentioned ferroelectric film Between the above-mentioned silicon base and the above-mentioned ferroelectric film or to either [ at least ] between the above-mentioned ferroelectric film and the above-mentioned metal membrane Ferroelectric equipment characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

[Claim 19] The thickness of the above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film is ferroelectric equipment according to claim 18 characterized by being 5-50nm.

[Claim 20] The above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film are  $\text{CaF}_2$ . The film and  $\text{SrF}_2$  The film or  $\text{BaF}_2$  Ferroelectric equipment according to claim 18 characterized by being the film.

[Claim 21] Ferroelectric equipment characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium between the above-mentioned metal membrane and the above-mentioned ferroelectric film in the ferroelectric equipment which has a metal membrane and the ferroelectric film on the above-mentioned metal membrane.

[Claim 22] The thickness of the above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film is ferroelectric equipment according to claim 21 characterized by being 5-50nm.

[Claim 23] The above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film are  $\text{CaF}_2$ . The film and  $\text{SrF}_2$  The film or  $\text{BaF}_2$  Ferroelectric equipment according to claim 21 characterized by being the film.

[Claim 24] Ferroelectric equipment characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium between the above-mentioned ferroelectric film and the above-mentioned metal membrane in the ferroelectric equipment which has the ferroelectric film and a metal membrane on the above-mentioned ferroelectric film.

[Claim 25] The thickness of the above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film is ferroelectric equipment according to claim 24 characterized by being 5-50nm.

[Claim 26] The above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film are  $\text{CaF}_2$ . The film and  $\text{SrF}_2$  The film or  $\text{BaF}_2$  Ferroelectric equipment according to claim 24 characterized by being the film.

[Claim 27] In the ferroelectric equipment which has the 1st metal membrane, the ferroelectric film on the metal membrane of the above 1st, and the 2nd metal membrane on the above-mentioned ferroelectric film Between

the 1st metal membrane of the above, and the above-mentioned ferroelectric film, or to either [ at least ] between the above-mentioned ferroelectric film and the 2nd metal membrane of the above Ferroelectric equipment characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

[Claim 28] The thickness of the above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film is ferroelectric equipment according to claim 27 characterized by being 5-50nm.

[Claim 29] The above-mentioned reaction and/or the diffusion prevention film are  $\text{CaF}_2$ . The film and  $\text{SrF}_2$  The film or  $\text{BaF}_2$  Ferroelectric equipment according to claim 27 characterized by being the film.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a ferroelectric capacitor, a ferroelectric nonvolatile storage, and ferroelectric equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] Ferroelectric nonvolatile memory (henceforth "FeRAM") is nonvolatile memory using polarization reversal and the remanence of the high speed of a ferroelectric thin film in which high-speed rewriting is possible, and is studied briskly in recent years. It roughly divides into this FeRAM and there are two kinds such as what a memory cell becomes from one field-effect transistor (FET) and one capacitor (henceforth "1 transistor 1 capacitor mold FeRAM"), and the thing (henceforth "the FET mold FeRAM") which a memory cell becomes from FET of it.

[0003] An example of the conventional FET mold FeRAM is shown in drawing 6. As shown in drawing 6, in this conventional FET mold FeRAM, on the Si substrate 101, the laminating of the ferroelectric film 102 and the metal membrane 103 as a gate electrode is carried out one by one, and MFS (Metal-Ferroelectric-Semiconductor) structure is formed. Into the Si substrate 101 in the part of the both sides of a metal membrane 103, the source field 104 and the drain field 105 are formed. Here, as an ingredient of the ferroelectric film 102, Pb(Zr, Ti) O<sub>3</sub> (PZT), SrBi<sub>2</sub> Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, etc. are used (SBT).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, generally ferroelectric ingredients, such as PZT and SBT, are unstable, since it is activity chemically, if the ferroelectric ingredient of these is directly formed on Si substrate, they will react with Si substrate of a substrate and a defect will generate them. For such a reason, the above-mentioned FET mold FeRAM was not able to acquire a good property.

[0005] This problem is similarly produced, when a metal is formed on the case where a ferroelectric ingredient is formed on a metal, or a ferroelectric. That is, if a ferroelectric ingredient is formed on a metal or a metal is formed on a ferroelectric, it will react with a substrate and a defect will occur. This is the same even when metals are noble metals, such as platinum (Pt). It is as follows when the example is explained to a detail based on an experimental result.

[0006] That is, this invention person found out that reacted with the SBT film of a substrate and an intermediate compound was generated, when Pt film was formed on the SBT film. Drawing 7 is XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) of Bi4f7 from the Pt/SBT interface at this time. The measurement result of a spectrum is shown. The XPS spectrum shown in this drawing 7 shows the energy distribution curve of the photoelectron from Bi atom which exists in a Pt/SBT interface. In drawing 7, although the Maine peak shows normal SBT, the peak near 157.2eV shows the Bi<sub>2</sub> Pt alloy generated by the reaction in the room temperature of the SBT film and Pt film.

[0007] Therefore, the purpose of this invention is to offer the ferroelectric capacitor, the ferroelectric nonvolatile storage, and ferroelectric equipment which can prevent the reaction and/or diffusion between the ferroelectric film, and a silicon base, a metal membrane and an electrode, when carrying out the laminating of a metal membrane or the electrode on the case where the laminating of the ferroelectric film is carried out on a silicon base, a metal membrane, or an electrode, or the ferroelectric film.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person contacts neither the ferroelectric film, a silicon base and

a metal membrane nor an electrode directly, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem which a Prior art has should be solved. By making the film which consists of a fluoride of a rare earth metal element, and a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium especially intervene among them It found out that the reaction and diffusion between the ferroelectric film, and a silicon base, a metal membrane and an electrode could be prevented.

[0009] Extent of the stability of the film which consists of a fluoride of such an alkaline-earth-metal element can be estimated by evaluating Gibbs's (Gibbs) free-energy  $G$  in a typical reaction. For example, when a calcium fluoride ( $\text{CaF}_2$ ) is considered as a fluoride of this alkaline-earth-metal element, it is this  $\text{CaF}_2$ .  $\text{CaF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CaO} + \text{F}_2$  Change of Gibbs' free energy  $G$  in this oxidation reaction can estimate extent which oxidizes by the reaction.

[0010] It is  $\Delta G_T$  about change of Gibbs' free energy in now and absolute temperature  $T$ . It is  $\Delta G_T$  if it writes. Temperature dependence is [0011].

[Equation 1]

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

[0012] It comes out and approximates. However,  $\Delta H_{298}$  Change of the enthalpy in 25 degrees C, and  $\Delta S_{298}$  Change of the entropy in 25 degrees C, and  $\Delta C_p$  It is specific heat at constant pressure.

[0013] (1) A formula is [0014] when the physical quantity is replaced with experimental data.

[Equation 2]

$$\Delta G_T = 594.4 \times 10^3 + 24.955 \times 10^{-3} T^2 + 141.86 T + 1.9 \times 10^5 T^{-1} - 24.39 T \ln T$$

[0015] \*\* -- it can rewrite like. (2) When a formula is graph-ized, it comes to be shown in drawing 1. Drawing 1 is change  $\Delta G_T$  of Gibbs' free energy. It is shown that it is always fully larger than 0. Since it is  $\Delta G_T = -kT \ln K$  (however,  $k$  a Boltzmann's constant and  $K$  equilibrium constant), it is  $\text{CaF}_2$ . It turns out that oxidation does not advance clearly.

[0016] This invention is thought out based on the above-mentioned examination by this invention person.

[0017] In order to attain the above-mentioned purpose, namely, invention of the 1st of this invention In the ferroelectric capacitor of the structure which sandwiched the ferroelectric film between the semi-conductor base and the electrode Between a semi-conductor base and the ferroelectric film or to either [ at least ] between the ferroelectric film and an electrode It is characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

[0018] In the ferroelectric capacitor of structure with which invention of the 2nd of this invention sandwiched the ferroelectric film between the 1st electrode and the 2nd electrode Between the 1st electrode and the ferroelectric film or to either [ at least ] between the ferroelectric film and the 2nd electrode It is characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

[0019] Invention of the 3rd of this invention The semi-conductor base of the 1st conductivity type, and the ferroelectric film on a semi-conductor base, In the ferroelectric nonvolatile storage which has the source field and drain field of the 2nd conductivity type which were prepared into the semi-conductor base in the part of the both sides of the gate electrode on the ferroelectric film, and a gate electrode Between a semi-conductor base and the ferroelectric film or to either [ at least ] between the ferroelectric film and a gate electrode It is characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

[0020] Invention of the 4th of this invention The MIS mold field-effect transistor for a drive, It has the memory cell which consists of a ferroelectric capacitor of the structure which sandwiched the ferroelectric film between

the 1st electrode and the 2nd electrode. The gate electrode of an MIS mold field-effect transistor is connected with a word line. The source field of an MIS mold field-effect transistor is connected with a bit line. In the ferroelectric nonvolatile storage with which the drain field of an MIS mold field-effect transistor is connected with the 1st electrode of a capacitor, and the 2nd electrode of a capacitor is set as the predetermined reference potential Between the 1st electrode of a capacitor, and the ferroelectric film, or to either [ at least ] between the ferroelectric film and the 2nd electrode It is characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

[0021] Invention of the 5th of this invention is characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium , strontium , and barium between a silicon base and the ferroelectric film in the ferroelectric equipment which has a silicon base and the ferroelectric film on a silicon base .

[0022] In the ferroelectric equipment with which invention of the 6th of this invention has a silicon base, the ferroelectric film on a silicon base, and a metal membrane on the ferroelectric film Between a silicon base and the ferroelectric film or to either [ at least ] between the ferroelectric film and a metal membrane It is characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

[0023] Invention of the 7th of this invention is characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium between a metal membrane and the ferroelectric film in the ferroelectric equipment which has a metal membrane and the ferroelectric film on a metal membrane.

[0024] The ferroelectric equipment by invention of the 8th of this invention is characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium between the ferroelectric film and a metal membrane in the ferroelectric equipment which has the ferroelectric film and a metal membrane on the ferroelectric film.

[0025] The ferroelectric equipment by invention of the 9th of this invention In the ferroelectric equipment which has the 1st metal membrane, the ferroelectric film on the 1st metal membrane, and the 2nd metal membrane on the ferroelectric film Between the 1st metal membrane and the ferroelectric film or to either [ at least ] between the ferroelectric film and the 2nd metal membrane It is characterized by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium.

[0026] In this invention, if there is generally 5nm or more of thickness of a reaction and/or the diffusion prevention film, it can prevent the reaction and/or diffusion between the ferroelectric film, a silicon base, or a metal membrane. On the other hand, if thickness of this reaction and/or the diffusion prevention film is made large beyond the need too much, the fall of the capacity value of a capacitor etc. is caused and it is not desirable. Typically, the thickness of this reaction and/or the diffusion prevention film is chosen as 5-50nm, for example, is chosen as 5-10nm from such a viewpoint. Typically as this reaction and/or diffusion prevention film, it is CaF<sub>2</sub>. The film and SrF<sub>2</sub> The film or BaF<sub>2</sub> Although the film is used CaF<sub>2</sub> What permuted a part of membranous calcium by Sr, Ba, or Sr and Ba, SrF<sub>2</sub> The thing and BaF<sub>2</sub> which permuted a part of membranous Sr by calcium, Ba, or calcium and Ba What permuted a part of membranous Ba by calcium, Sr, or calcium and Sr may be used. furthermore -- membrane formation of this reaction and/or the diffusion prevention film -- molecular beam epitaxy (MBE) -- law and organic metal chemical vapor deposition (MOCVD) -- law, the sputtering method, etc. can be used.

[0027] Here, it is CaF<sub>2</sub>. Si is CaF<sub>2</sub> on Si substrate since lattice matching is carried out nearly completely. It is known that epitaxial growth of the film can be carried out (for example, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.37, pp.143-149 (1985)).

[0028] although various kinds of things can be used as ferroelectric film in this invention -- concrete -- SBT, PZT, BaTaO<sub>3</sub>, and KTaO<sub>3</sub> etc. -- the film can be used. Moreover, Pt film etc. can be used as the electrode or metal membrane of a capacitor.

[0029] In this invention constituted as mentioned above The reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium Since it is chemical very stable, By preparing this reaction and/or the diffusion prevention film between the ferroelectric film, and a silicon base, a metal membrane and an electrode, the reaction and/or diffusion between the ferroelectric film, and a silicon base, a metal membrane and an electrode can be prevented.

[0030]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains, referring to a drawing about the operation gestalt of this invention.

[0031] Drawing 2 shows the FET mold FeRAM by the 1st operation gestalt of this invention. As shown in drawing 2, it sets in this FET mold FeRAM, and it is  $\text{CaF}_2$  as a reaction and/or diffusion prevention film, for example on the Si substrate 1 of p mold.  $\text{CaF}_2$  as the SBT film 3, reaction, and/or diffusion prevention film as the film 2 and ferroelectric film The laminating of the film 4 and the Pt film 5 as a metal membrane is carried out one by one. The thickness of these film is  $\text{CaF}_2$  when the example is given, although selected if needed. Film 2 and 4 is [ 200nm and the Pt film 5 of 10nm and the SBT film 3 ] 200nm. In the Si substrate 1 in the part of the both sides of the Pt film 5, it is n+. The source field 6 and the drain field 7 of a mold are prepared.

[0032] Here, the Si substrate 1 has field (100) bearing, and is  $\text{CaF}_2$ . Film 2 and 4 has field bearing similarly (100), and the SBT film 3 has field (001) bearing. In this case,  $\text{CaF}_2$  Since the grid mismatching with Si is very small within 0.61% and the lattice constant of the c-th page of SBT and the lattice constant of Si are mostly in agreement, they are the Si substrate 1 and  $\text{CaF}_2$ . The film 2, the SBT film 3, and  $\text{CaF}_2$  The film 4 has epitaxial relation mutually. Or the Si substrate 1 has field (111) bearing, and is  $\text{CaF}_2$ . The film 2 has field bearing similarly (111), and the SBT film 3 has random bearing. Also in this case, it is  $\text{CaF}_2$ . Since it is very small, the grid mismatching with Si is the Si substrate 1 and  $\text{CaF}_2$ . It has relation with the film 2 epitaxial to mutual.

[0033] As mentioned above, according to this 1st operation gestalt, it sets in the FET mold FeRAM of MFS structure, and is  $\text{CaF}_2$ , respectively between the Si substrate 1 and the SBT film 3 and between the SBT film 3 and the Pt film 5. The film 2 and  $\text{CaF}_2$  By forming the film 4, the reaction and/or diffusion between the SBT film 3, the Si substrate 1, and the Pt film 5 can be prevented effectively. Moreover, the Si substrate 1 and  $\text{CaF}_2$  The film 2, the SBT film 3, and  $\text{CaF}_2$  When the film 4 has epitaxial relation mutually, they are these  $\text{CaF}_2$ (s). The film 2, the SBT film 3, and  $\text{CaF}_2$  The crystallinity of the film 4 can be made good or they are the Si substrate 1 and  $\text{CaF}_2$ . When the film 2 has epitaxial relation mutually, it is this  $\text{CaF}_2$ . The crystallinity of the film 2 can be made good. By this, a property is good and can realize the reliable FET mold FeRAM.

[0034] Drawing 3 shows the 1 transistor 1 capacitor mold FeRAM of the planar mold by the 2nd operation gestalt of this invention.

[0035] As shown in drawing 3, in this planar type of 1 transistor 1 capacitor mold FeRAM, p wells 12 are formed into the n mold Si substrate 11. In the front face of p wells 12, it is  $\text{SiO}_2$ . The field insulator layer 13 which consists of film is formed alternatively, and separation between components is performed by this. In the front face of p wells 12 in the part surrounded by the field insulator layer 13, it is  $\text{SiO}_2$ . The gate dielectric film 14 which consists of film is formed. On gate dielectric film 14, the gate electrode 15 which consists of polycrystal Si film with which the impurity was doped is formed. In p wells 12 in the part of the both sides of the gate electrode 15, it is n+. The source field 16 and the drain field 17 of a mold are prepared. N channel MISFET is formed of the gate electrode 15, the source field 16, and the drain field 17. A sign 18 is  $\text{SiO}_2$ . The interlayer insulation film which consists of film is shown. the interlayer insulation film 18 top in the upper part of the field insulator layer 13 --  $\text{CaF}_2$  as the SBT film 21, reaction, and/or diffusion prevention film as  $\text{CaF}_2$  film 20 as the Pt film 19, reaction, and/or diffusion prevention film as a lower electrode, and ferroelectric film The laminating of the film 22 and the Pt film 23 as an up electrode is carried out one by one, and the capacitor is formed. These n channel MISFET(s) and capacitors are  $\text{SiO}_2$ . It is covered with the interlayer insulation film 24 which consists of film. The contact hole 25 is established in the gate dielectric film 14 in a part, the upper interlayer insulation film 18, and upper interlayer insulation film 24 of the drain field 17 of n channel MISFET. On the drain field 17 in the part of this contact hole 25, the plug 26 which consists of polycrystal Si with which the impurity was doped, or a tungsten (W) is formed. This plug 26 is connected with the Pt film 23 by the metal wiring 28 through the contact hole 27 established in the interlayer insulation film 24 in the part of the Pt film 23 top. A contact hole 29 is established in the interlayer insulation film 24 in the part of the end section top of the



Pt film 19, and the metal wiring 30 is connected with the Pt film 19 through this contact hole 29.

[0036] The Pt film [ in / here / the capacitor section ] 19, and CaF<sub>2</sub> The film 20, the SBT film 21, and CaF<sub>2</sub> The thickness of the film 22 and the Pt film 23 is the same as that of the 1st operation gestalt.

[0037] According to this 2nd operation gestalt, it sets in the 1 transistor 1 capacitor mold FeRAM of a planar mold, and is CaF<sub>2</sub>, respectively between the SBT film 21 of a capacitor, and the Pt film 19, and between the SBT film 21 and the Pt film 23. The film 20 and CaF<sub>2</sub> By forming the film 22, the reaction and/or diffusion between the SBT film 21, the Pt film 19, and the Pt film 23 can be prevented effectively. By this, a property is good and can realize the 1 transistor 1 capacitor mold FeRAM of a reliable planar mold.

[0038] Drawing 4 shows the 1 transistor 1 capacitor mold FeRAM of the stack mold by the 3rd operation gestalt of this invention. In drawing 4 , the sign same into a corresponding part identically to drawing 3 is attached.

[0039] As shown in drawing 4 , it sets in this stack type of 1 transistor 1 capacitor mold FeRAM. While the field insulator layer 13 is alternatively formed in the front face of p wells 12 prepared into the n mold Si substrate 11 like the 1 transistor 1 capacitor mold FeRAM of the planar mold shown in drawing 3 and separation between components is performed N channel MISFET which becomes p wells 12 in the part surrounded by this field insulator layer 13 from gate dielectric film 14, the gate electrode 15, the source field 16, and the drain field 17 is formed. A sign 24 is SiO<sub>2</sub>. The interlayer insulation film which consists of film is shown. The contact hole 25 is established in the upper gate dielectric film 14 and the upper interlayer insulation film 24 in a part of the drain field 17 of n channel MISFET. On the plug 26 embedded in the contact hole 25, it is CaF<sub>2</sub> as the Pt film 19, reaction, and/or diffusion prevention film as a lower electrode. CaF<sub>2</sub> as the SBT film 21, reaction, and/or diffusion prevention film as the film 21 and ferroelectric film The laminating of the film 22 and the Pt film 23 as an up electrode is carried out one by one, and the capacitor is formed.

[0040] The Pt film [ in / here / the capacitor section ] 19, and CaF<sub>2</sub> The film 20, the SBT film 21, and CaF<sub>2</sub> The thickness of the film 22 and the Pt film 23 is the same as that of the 1st operation gestalt.

[0041] According to this 3rd operation gestalt, it sets in the 1 transistor 1 capacitor mold FeRAM of a stack mold, and is CaF<sub>2</sub>, respectively between the SBT film 21 of a capacitor, and the Pt film 19, and between the SBT film 21 and the Pt film 23. The film 20 and CaF<sub>2</sub> By forming the film 22, the reaction and/or diffusion between the SBT film 21, the Pt film 19, and the Pt film 23 can be prevented effectively. By this, a property is good and can realize the 1 transistor 1 capacitor mold FeRAM of a reliable thing stack mold.

[0042] The equal circuit of the memory cell of the 1 transistor 1 capacitor mold FeRAM is shown in drawing 5 . In drawing 5 , the word line with which WL was connected with the gate electrode of MISFET, and BL show the bit line connected with the source field of MISFET. One electrode of a capacitor is connected with the drain field of MISFET, and the electrode of another side of a capacitor is set as the predetermined reference potential.

[0043] As mentioned above, although the operation gestalt of this invention was explained concretely, this invention is not limited to an above-mentioned operation gestalt, and various kinds of deformation based on the technical thought of this invention is possible for it.

[0044] For example, the numeric value mentioned in the above-mentioned 1st, 2nd, and 3rd operation gestalten, an ingredient, structure, etc. are [0045] which may use a numeric value which does not pass for an example to the last, but is different from this if needed, an ingredient, structure, etc.

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, a reaction with the ferroelectric film, a silicon base and a metal membrane, or an electrode and/or diffusion can be prevented by preparing the reaction and/or diffusion prevention film which consist of a fluoride of at least one or more kinds of alkaline-earth-metal elements chosen from the group which consists of calcium, strontium, and barium between the ferroelectric film, and a silicon base, a metal membrane and an electrode.

---

[Translation done.]

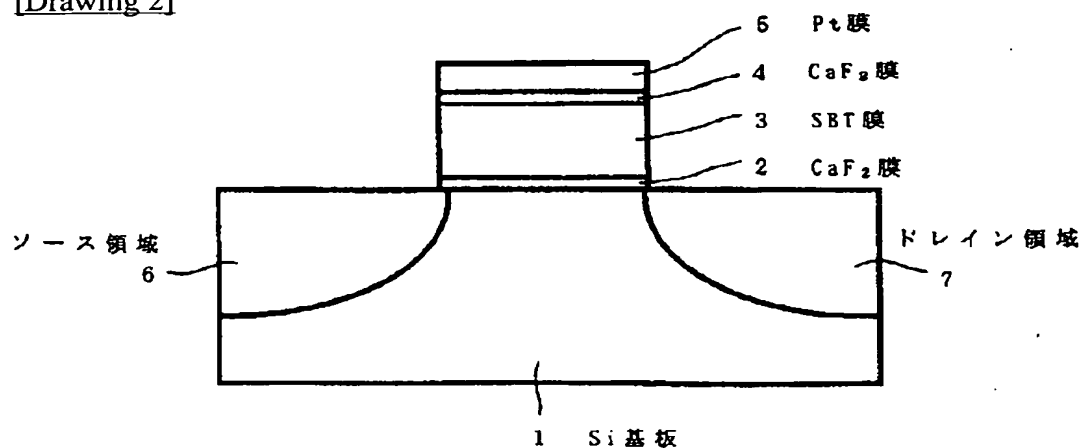
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

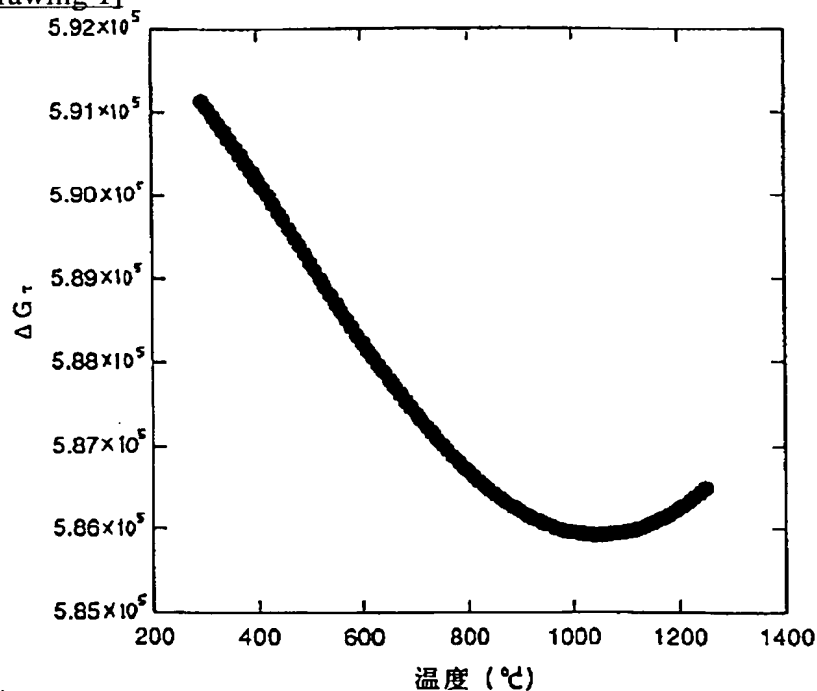
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

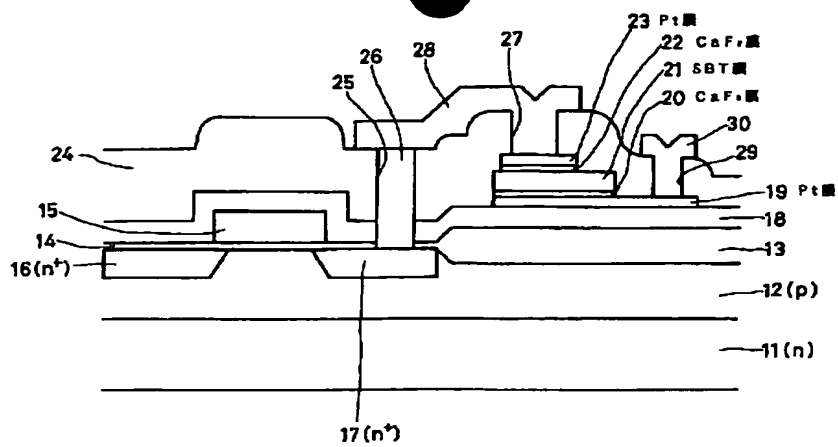
[Drawing 2]



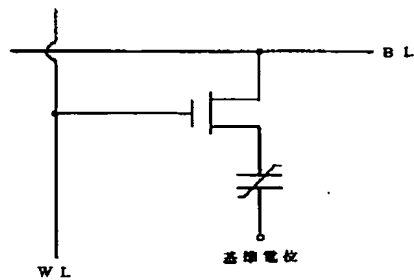
[Drawing 1]



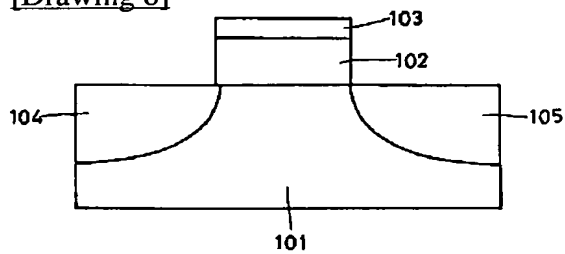
[Drawing 3]



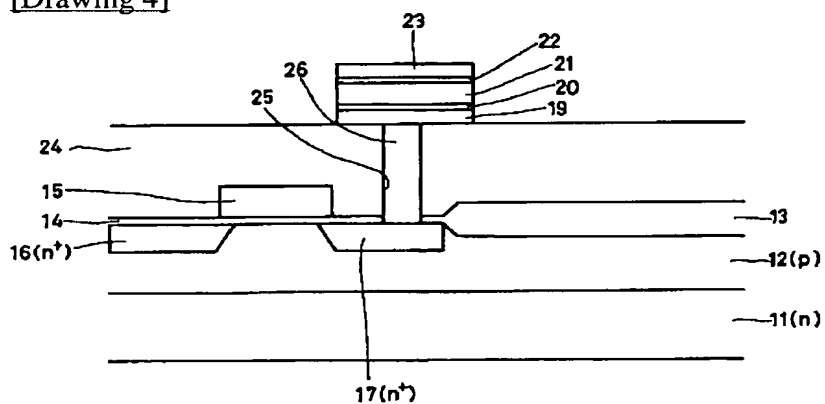
[Drawing 5]



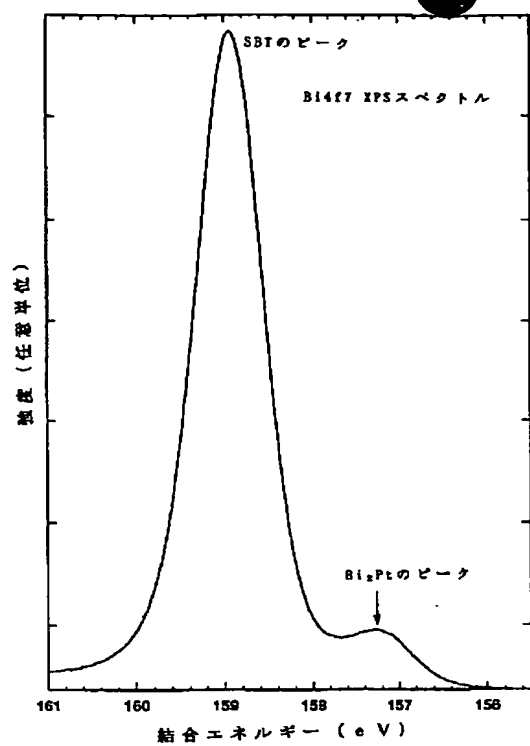
[Drawing 6]



[Drawing 4]



[Drawing 7]



---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-294432

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

H01L 27/10  
H01L 27/04  
H01L 21/822  
H01L 27/108  
H01L 21/8242  
H01L 21/8247  
H01L 29/788  
H01L 29/792

(21)Application number : 09-103457

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 21.04.1997

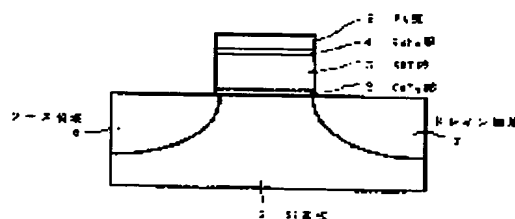
(72)Inventor : CHRISTIAN GOODREHBN

## (54) FERROELECTRIC CAPACITOR, FERROELECTRIC NONVOLATILE STORAGE DEVICE, AND FERROELECTRIC DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ferroelectric capacitor, a ferroelectric nonvolatile storage device, and a ferroelectric device which can prevent the reaction and/or diffusion between a ferroelectric film and an Si substrate, metallic film, or electrode at the time of laminating the ferroelectric film on the Si substrate, metallic film, or electrode or the metallic film or electrode on the ferroelectric film.

**SOLUTION:** At the time of laminating a ferroelectric film of, for example,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) film 3 and a metallic film, such as the Pt film 5 upon an Si substrate 1 in a ferroelectric nonvolatile memory, reaction and/or diffusion preventing films composed of the fluoride of one or more kinds of alkaline earth metal elements selected out of a group composed of Ca, Sr, and Ba, for example,  $\text{CaF}_2$  films 2 and 4 are respectively provided between the Si substrate 1 and SBT film 3 and between the SBT film 3 and Pt film 5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-294432

(43)公開日 平成10年(1998)11月4日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 27/10  
27/04  
21/822  
27/108  
21/8242

4 5 1

H 0 1 L 27/10  
27/04  
27/10  
29/78

4 5 1  
C  
6 5 1  
3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-103457

(22)出願日

平成9年(1997)4月21日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 クリスチャン・グットレーベン

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

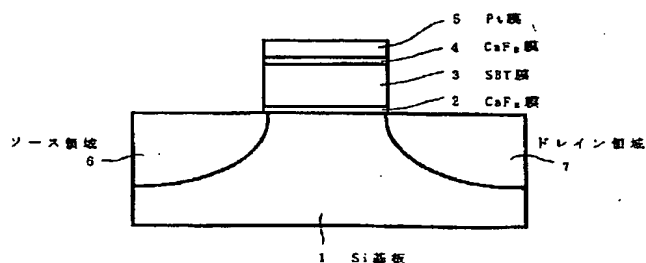
(74)代理人 弁理士 杉浦 正知

(54)【発明の名称】 強誘電体キャパシタ、強誘電体不揮発性記憶装置および強誘電体装置

(57)【要約】

【課題】 S i 基板や金属膜や電極上に強誘電体膜を積層する場合や強誘電体膜上に金属膜や電極を積層する場合に、強誘電体膜とS i 基板や金属膜や電極との間の反応および/または拡散を防止することができる強誘電体キャパシタ、強誘電体不揮発性記憶装置および強誘電体装置を提供する。

【解決手段】 強誘電体不揮発性メモリにおいて、S i 基板1上に、強誘電体膜、例えばS B T 膜3および金属膜、例えばP t 膜5を積層する場合に、S i 基板1とS B T 膜3との間およびS B T 膜3とP t 膜5との間に、C a , S r およびB a からなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および/または拡散防止膜、例えばC a F<sub>2</sub> 膜2、4をそれぞれ設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基体と電極との間に強誘電体膜をはさんだ構造の強誘電体キャパシタにおいて、上記半導体基体と上記強誘電体膜との間および上記強誘電体膜と上記電極との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とする強誘電体キャパシタ。

【請求項2】 上記半導体基体はシリコン基体であることを特徴とする請求項1記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項3】 上記反応および／または拡散防止膜の膜厚は5～50nmであることを特徴とする請求項1記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項4】 上記反応および／または拡散防止膜はCaF<sub>2</sub>膜、SrF<sub>2</sub>膜またはBaF<sub>2</sub>膜であることを特徴とする請求項1記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項5】 第1の電極と第2の電極との間に強誘電体膜をはさんだ構造の強誘電体キャパシタにおいて、上記第1の電極と上記強誘電体膜との間および上記強誘電体膜と上記第2の電極との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とする強誘電体キャパシタ。

【請求項6】 上記反応および／または拡散防止膜の膜厚は5～50nmであることを特徴とする請求項5記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項7】 上記反応および／または拡散防止膜はCaF<sub>2</sub>膜、SrF<sub>2</sub>膜またはBaF<sub>2</sub>膜であることを特徴とする請求項5記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項8】 第1導電型の半導体基体と、上記半導体基体上の強誘電体膜と、上記強誘電体膜上のゲート電極と、上記ゲート電極の両側の部分における上記半導体基体中に設けられた第2導電型のソース領域およびドレイン領域とを有する強誘電体不揮発性記憶装置において、上記半導体基体と上記強誘電体膜との間および上記強誘電体膜と上記ゲート電極との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とする強誘電体不揮発性記憶装置。

【請求項9】 上記半導体基体はシリコン基体であることを特徴とする請求項8記載の強誘電体不揮発性記憶装置。

【請求項10】 上記反応および／または拡散防止膜の膜厚は5～50nmであることを特徴とする請求項8記載の強誘電体不揮発性記憶装置。

【請求項11】 上記反応および／または拡散防止膜はCaF<sub>2</sub>膜、SrF<sub>2</sub>膜またはBaF<sub>2</sub>膜であることを特徴とする請求項8記載の強誘電体不揮発性記憶装置。

【請求項12】 駆動用のMIS型電界効果トランジスタと、第1の電極と第2の電極との間に強誘電体膜をはさんだ構造の強誘電体キャパシタとからなるメモリセルを有し、

上記MIS型電界効果トランジスタのゲート電極はワード線と接続され、上記MIS型電界効果トランジスタのソース領域はビット線と接続され、上記MIS型電界効果トランジスタのドレイン領域は上記キャパシタの上記第1の電極と接続され、上記キャパシタの上記第2の電極は所定の基準電位に設定されている強誘電体不揮発性記憶装置において、

上記キャパシタの上記第1の電極と上記強誘電体膜との間および上記強誘電体膜と上記第2の電極との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とする強誘電体不揮発性記憶装置。

【請求項13】 上記反応および／または拡散防止膜の膜厚は5～50nmであることを特徴とする請求項12記載の強誘電体不揮発性記憶装置。

【請求項14】 上記反応および／または拡散防止膜はCaF<sub>2</sub>膜、SrF<sub>2</sub>膜またはBaF<sub>2</sub>膜であることを特徴とする請求項12記載の強誘電体不揮発性記憶装置。

【請求項15】 シリコン基体と、上記シリコン基体上の強誘電体膜とを有する強誘電体装置において、

上記シリコン基体と上記強誘電体膜との間に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とする強誘電体装置。

【請求項16】 上記反応および／または拡散防止膜の膜厚は5～50nmであることを特徴とする請求項15記載の強誘電体装置。

【請求項17】 上記反応および／または拡散防止膜はCaF<sub>2</sub>膜、SrF<sub>2</sub>膜またはBaF<sub>2</sub>膜であることを特徴とする請求項15記載の強誘電体装置。

【請求項18】 シリコン基体と、上記シリコン基体上の強誘電体膜と、上記強誘電体膜上の金属膜とを有する強誘電体装置において、

上記シリコン基体と上記強誘電体膜との間および上記強誘電体膜と上記金属膜との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素

のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とする強誘電体装置。

【請求項 19】 上記反応および／または拡散防止膜の膜厚は 5～50 nm であることを特徴とする請求項 18 記載の強誘電体装置。

【請求項 20】 上記反応および／または拡散防止膜は  $\text{CaF}_2$  膜、 $\text{SrF}_2$  膜または  $\text{BaF}_2$  膜であることを特徴とする請求項 18 記載の強誘電体装置。

【請求項 21】 金属膜と、  
上記金属膜上の強誘電体膜とを有する強誘電体装置において、  
上記金属膜と上記強誘電体膜との間に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とする強誘電体装置。

【請求項 22】 上記反応および／または拡散防止膜の膜厚は 5～50 nm であることを特徴とする請求項 21 記載の強誘電体装置。

【請求項 23】 上記反応および／または拡散防止膜は  $\text{CaF}_2$  膜、 $\text{SrF}_2$  膜または  $\text{BaF}_2$  膜であることを特徴とする請求項 21 記載の強誘電体装置。

【請求項 24】 強誘電体膜と、  
上記強誘電体膜上の金属膜とを有する強誘電体装置において、  
上記強誘電体膜と上記金属膜との間に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とする強誘電体装置。

【請求項 25】 上記反応および／または拡散防止膜の膜厚は 5～50 nm であることを特徴とする請求項 24 記載の強誘電体装置。

【請求項 26】 上記反応および／または拡散防止膜は  $\text{CaF}_2$  膜、 $\text{SrF}_2$  膜または  $\text{BaF}_2$  膜であることを特徴とする請求項 24 記載の強誘電体装置。

【請求項 27】 第 1 の金属膜と、  
上記第 1 の金属膜上の強誘電体膜と、  
上記強誘電体膜上の第 2 の金属膜とを有する強誘電体装置において、  
上記第 1 の金属膜と上記強誘電体膜との間および上記強誘電体膜と上記第 2 の金属膜との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とする強誘電体装置。

【請求項 28】 上記反応および／または拡散防止膜の膜厚は 5～50 nm であることを特徴とする請求項 27 記載の強誘電体装置。

【請求項 29】 上記反応および／または拡散防止膜は

$\text{CaF}_2$  膜、 $\text{SrF}_2$  膜または  $\text{BaF}_2$  膜であることを特徴とする請求項 27 記載の強誘電体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、強誘電体キャパシタ、強誘電体不揮発性記憶装置および強誘電体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 強誘電体不揮発性メモリ（以下「FeRAM」ともいう）は、強誘電体薄膜の高速の分極反転とその残留分極とを利用する高速書換可能な不揮発性メモリであり、近年盛んに研究されている。この FeRAM には、大きく分けて、メモリセルが 1 個の電界効果トランジスタ（FET）と 1 個のキャパシタとからなるもの（以下「1 トランジスタ 1 キャパシタ型 FeRAM」という）とメモリセルが FET からなるもの（以下「FET 型 FeRAM」という）との二種類がある。

【0003】 図 6 に従来の FET 型 FeRAM の一例を示す。図 6 に示すように、この従来の FET 型 FeRAM においては、Si 基板 101 上に強誘電体膜 102 およびゲート電極としての金属膜 103 が順次積層され、MFS（Metal-Ferroelectric-Semiconductor）構造が形成されている。金属膜 103 の両側の部分における Si 基板 101 中にはソース領域 104 およびドレイン領域 105 が設けられている。ここで、強誘電体膜 102 の材料としては、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ （PZT）や  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ （SBT）などが用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、PZT や SBT などの強誘電体材料は一般に不安定であり、化学的に活性であるため、これらの強誘電体材料を Si 基板上に直接成膜すると、下地の Si 基板と反応して不良が発生してしまう。このような理由により、上述の FET 型 FeRAM は、良好な特性を得ることができなかった。

【0005】 この問題は、金属上に強誘電体材料を成膜した場合や強誘電体上に金属を成膜した場合にも同様に生じる。すなわち、金属上に強誘電体材料を成膜したり、強誘電体上に金属を成膜したりすると、下地と反応して不良が発生してしまう。これは、金属が白金（Pt）などの貴金属である場合でも同様である。その一例を実験結果に基づいて詳細に説明すると、次の通りである。

【0006】 すなわち、本発明者は、SBT 膜上に Pt 膜を成膜すると、下地の SBT 膜と反応して中間化合物が生成されることを見出した。図 7 は、このときの Pt/SBT 界面からの Bi 4f 7 の XPS（X-ray photoelectron spectroscopy）スペクトルの測定結果を示す。この図 7 に示す XPS スペクトルは、Pt/SBT 界面に存在する Bi 原子からの光電子のエネルギー分布



曲線を示す。図7において、メインピークは正常なSBTを示すものであるが、157.2eV付近にあるピークはSBT膜とPt膜との室温における反応により生成されたBi<sub>2</sub>Pt合金を示すものである。

【0007】したがって、この発明の目的は、シリコン基体や金属膜や電極の上に強誘電体膜を積層する場合や強誘電体膜上に金属膜や電極を積層する場合に、強誘電体膜とシリコン基体や金属膜や電極との間の反応および／または拡散を防止することができる強誘電体キャパシタ、強誘電体不揮発性記憶装置および強誘電体装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来の技術が有する上述の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、強誘電体膜とシリコン基体や金属膜や電極とを直接接触させるのではなく、それらの間に希土類金属元素のフッ化物、特に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上の

アルカリ土類金属元素のフッ化物からなる膜を介在させることにより、強誘電体膜とシリコン基体や金属膜や電極との間の反応や拡散を防止することができることを見出した。

【0009】このようなアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる膜の安定性の程度は、典型的な反応におけるギブズ (Gibbs) の自由エネルギーGを評価することにより見積もることができる。例えば、このアルカリ土類金属元素のフッ化物としてフッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>) を考えると、このCaF<sub>2</sub>がCaF<sub>2</sub>+O→CaO+F<sub>2</sub>なる反応により酸化される程度は、この酸化反応におけるギブズの自由エネルギーGの変化により評価することができる。

【0010】いま、絶対温度Tにおけるギブズの自由エネルギーの変化をΔG<sub>T</sub>と書くと、ΔG<sub>T</sub>の温度依存性は

【0011】

【数1】

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

【0012】で近似される。ただし、ΔH<sub>298</sub>は25℃におけるエンタルピーの変化、ΔS<sub>298</sub>は25℃におけるエントロピーの変化、ΔC<sub>p</sub>は定圧比熱である。

【0013】(1)式は、その物理量を実験データで置

$$\Delta G_T = 594.4 \times 10^3 + 24.955 \times 10^{-3} T^2 + 141.86 T + 1.9 \times 10^5 T^{-1} - 24.39 T \ln T$$

き換えると

【0014】

【数2】

【0015】のように書き換えることができる。(2)式をグラフ化すると、図1に示すようになる。図1は、ギブズの自由エネルギーの変化ΔG<sub>T</sub>は常に十分に0より大きいことを示す。ΔG<sub>T</sub>=-kTlnK(ただし、kはボルツマン定数、Kは平衡定数)であるから、CaF<sub>2</sub>の酸化は明らかに進行しないことがわかる。

【0016】この発明は、本発明者による上記検討に基づいて案出されたものである。

【0017】すなわち、上記目的を達成するために、この発明の第1の発明は、半導体基体と電極との間に強誘電体膜をはさんだ構造の強誘電体キャパシタにおいて、半導体基体と強誘電体膜との間および強誘電体膜と電極との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とするものである。

【0018】この発明の第2の発明は、第1の電極と第2の電極との間に強誘電体膜をはさんだ構造の強誘電体キャパシタにおいて、第1の電極と強誘電体膜との間および強誘電体膜と第2の電極との間の少なくとも一方

に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とするものである。

【0019】この発明の第3の発明は、第1導電型の半導体基体と、半導体基体上の強誘電体膜と、強誘電体膜上のゲート電極と、ゲート電極の両側の部分における半導体基体中に設けられた第2導電型のソース領域およびドレイン領域とを有する強誘電体不揮発性記憶装置において、半導体基体と強誘電体膜との間および強誘電体膜とゲート電極との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とするものである。

【0020】この発明の第4の発明は、駆動用のMIS型電界効果トランジスタと、第1の電極と第2の電極との間に強誘電体膜をはさんだ構造の強誘電体キャパシタとからなるメモリセルを有し、MIS型電界効果トランジスタのゲート電極はワード線と接続され、MIS型電界効果トランジスタのソース領域はビット線と接続さ

れ、MIS型電界効果トランジスタのドレイン領域はキャパシタの第1の電極と接続され、キャパシタの第2の電極は所定の基準電位に設定されている強誘電体不揮発性記憶装置において、キャパシタの第1の電極と強誘電体膜との間および強誘電体膜と第2の電極との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とするものである。

【0021】この発明の第5の発明は、シリコン基体と、シリコン基体上の強誘電体膜とを有する強誘電体装置において、シリコン基体と強誘電体膜との間に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とするものである。

【0022】この発明の第6の発明は、シリコン基体と、シリコン基体上の強誘電体膜と、強誘電体膜上の金属膜とを有する強誘電体装置において、シリコン基体と強誘電体膜との間および強誘電体膜と金属膜との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とするものである。

【0023】この発明の第7の発明は、金属膜と、金属膜上の強誘電体膜とを有する強誘電体装置において、金属膜と強誘電体膜との間に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とするものである。

【0024】この発明の第8の発明による強誘電体装置は、強誘電体膜と、強誘電体膜上の金属膜とを有する強誘電体装置において、強誘電体膜と金属膜との間に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とするものである。

【0025】この発明の第9の発明による強誘電体装置は、第1の金属膜と、第1の金属膜上の強誘電体膜と、強誘電体膜上の第2の金属膜とを有する強誘電体装置において、第1の金属膜と強誘電体膜との間および強誘電体膜と第2の金属膜との間の少なくとも一方に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜が設けられていることを特徴とするものである。

【0026】この発明において、反応および／または拡

散防止膜の膜厚は、一般的には5nm以上あれば、強誘電体膜とシリコン基体または金属膜との間の反応および／または拡散を防止することが可能である。一方、この反応および／または拡散防止膜の膜厚を必要以上に大きくし過ぎるとキャパシタの容量値の低下などを招き、好ましくない。このような観点から、この反応および／または拡散防止膜の膜厚は、典型的には5～50nmに選ばれ、例えば5～10nmに選ばれる。この反応および／または拡散防止膜としては、典型的には、CaF<sub>2</sub>膜、SrF<sub>2</sub>膜またはBaF<sub>2</sub>膜が用いられるが、CaF<sub>2</sub>膜のCaの一部をSrまたはBaあるいはSrおよびBaで置換したもの、SrF<sub>2</sub>膜のSrの一部をCaまたはBaあるいはCaおよびBaで置換したもの、BaF<sub>2</sub>膜のBaの一部をCaまたはSrあるいはCaおよびSrで置換したものをを用いてもよい。さらに、この反応および／または拡散防止膜の成膜には、分子線エピタキシー(MBE)法、有機金属化学気相成長(MOCVD)法、スパッタリング法などを用いることができる。

【0027】ここで、例えば、CaF<sub>2</sub>とSiとはほぼ完全に格子整合することから、Si基板上にCaF<sub>2</sub>膜をエピタキシャル成長させることができることが知られている(例えば、Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 37, pp. 143-149(1985))。

【0028】この発明において、強誘電体膜としては各種のものをを用いることができるが、具体的には、SBT、PZT、BaTaO<sub>3</sub>、KTaO<sub>3</sub>などの膜を用いることができる。また、キャパシタの電極または金属膜としてはPt膜などを用いることができる。

【0029】上述のように構成されたこの発明においては、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類以上のアルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および／または拡散防止膜は化学的に極めて安定であるため、強誘電体膜とシリコン基体や金属膜や電極との間にこの反応および／または拡散防止膜が設けられていることにより、強誘電体膜とシリコン基体や金属膜や電極との間の反応および／または拡散を防止することができる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

【0031】図2はこの発明の第1の実施形態によるFET型FeRAMを示す。図2に示すように、このFET型FeRAMにおいては、例えばp型のSi基板1上に、反応および／または拡散防止膜としてのCaF<sub>2</sub>膜2、強誘電体膜としてのSBT膜3、反応および／または拡散防止膜としてのCaF<sub>2</sub>膜4、金属膜としてのPt膜5が順次積層されている。これらの膜の膜厚は必要に応じて選定されるものであるが、その一例を挙げると、CaF<sub>2</sub>膜2、4は10nm、SBT膜3は200

nm、Pt膜5は200nmである。Pt膜5の両側の部分におけるSi基板1中には、例えばn<sup>+</sup>型のソース領域6およびドレイン領域7が設けられている。

【0032】ここで、例えば、Si基板1は(100)面方位を有し、CaF<sub>2</sub>膜2、4は同様に(100)面方位を有し、SBT膜3は(001)面方位を有する。この場合、CaF<sub>2</sub>とSiとの格子不整合は0.61%以内で極めて小さく、また、SBTのc面の格子定数とSiの格子定数とはほぼ一致しているため、Si基板1、CaF<sub>2</sub>膜2、SBT膜3およびCaF<sub>2</sub>膜4は相互にエピタキシャルな関係を有している。あるいは、Si基板1は(111)面方位を有し、CaF<sub>2</sub>膜2は同様に(111)面方位を有し、SBT膜3はランダム方位を有する。この場合も、CaF<sub>2</sub>とSiとの格子不整合は極めて小さいため、Si基板1とCaF<sub>2</sub>膜2とは相互にエピタキシャルな関係を有している。

【0033】以上のように、この第1の実施形態によれば、MFS構造のFET型FeRAMにおいて、Si基板1とSBT膜3との間およびSBT膜3とPt膜5との間にそれぞれCaF<sub>2</sub>膜2およびCaF<sub>2</sub>膜4が設けられていることにより、SBT膜3とSi基板1およびPt膜5との間の反応および／または拡散を有効に防止することができる。また、Si基板1、CaF<sub>2</sub>膜2、SBT膜3およびCaF<sub>2</sub>膜4が相互にエピタキシャルな関係を有する場合には、これらのCaF<sub>2</sub>膜2、SBT膜3およびCaF<sub>2</sub>膜4の結晶性を良好にすることができ、あるいは、Si基板1およびCaF<sub>2</sub>膜2が相互にエピタキシャルな関係を有する場合には、このCaF<sub>2</sub>膜2の結晶性を良好にすることができる。これによって、特性が良好で信頼性が高いFET型FeRAMを実現することができる。

【0034】図3は、この発明の第2の実施形態によるプレーナ型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMを示す。

【0035】図3に示すように、このプレーナ型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMにおいては、n型Si基板11中にpウエル12が設けられている。pウエル12の表面にはSiO<sub>2</sub>膜からなるフィールド絶縁膜13が選択的に設けられ、これによって素子間分離が行われている。フィールド絶縁膜13で囲まれた部分におけるpウエル12の表面にはSiO<sub>2</sub>膜からなるゲート絶縁膜14が設けられている。ゲート絶縁膜14上に、不純物がドーブされた多結晶Si膜からなるゲート電極15が設けられている。ゲート電極15の両側の部分におけるpウエル12中には、n<sup>+</sup>型のソース領域16およびドレイン領域17が設けられている。ゲート電極15、ソース領域16およびドレイン領域17によりnチャネルMISFETが形成されている。符号18は例えばSiO<sub>2</sub>膜からなる層間絶縁膜を示す。フィールド絶縁膜13の上方の部分における層間絶縁膜18上に

は、下部電極としてのPt膜19、反応および／または拡散防止膜としてのCaF<sub>2</sub>膜20、強誘電体膜としてのSBT膜21、反応および／または拡散防止膜としてのCaF<sub>2</sub>膜22および上部電極としてのPt膜23が順次積層され、キャパシタが形成されている。これらのnチャネルMISFETおよびキャパシタはSiO<sub>2</sub>膜からなる層間絶縁膜24により覆われている。nチャネルMISFETのドレイン領域17の上側の部分におけるゲート絶縁膜14、層間絶縁膜18および層間絶縁膜24にはコンタクトホール25が設けられている。このコンタクトホール25の部分におけるドレイン領域17上には、不純物がドーブされた多結晶Siまたはタングステン(W)からなるプラグ26が設けられている。このプラグ26は、Pt膜23の上側の部分における層間絶縁膜24に設けられたコンタクトホール27を介して金属配線28によりPt膜23と接続されている。Pt膜19の一端部の上側の部分における層間絶縁膜24にはコンタクトホール29が設けられ、このコンタクトホール29を通じて金属配線30がPt膜19と接続されている。

【0036】ここで、キャパシタ部におけるPt膜19、CaF<sub>2</sub>膜20、SBT膜21、CaF<sub>2</sub>膜22およびPt膜23の膜厚は、例えば、第1の実施形態と同様である。

【0037】この第2の実施形態によれば、プレーナ型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMにおいて、キャパシタのSBT膜21とPt膜19との間およびSBT膜21とPt膜23との間にそれぞれCaF<sub>2</sub>膜20およびCaF<sub>2</sub>膜22が設けられていることにより、SBT膜21とPt膜19およびPt膜23との間の反応および／または拡散を有効に防止することができる。これによって、特性が良好で信頼性が高いプレーナ型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMを実現することができる。

【0038】図4は、この発明の第3の実施形態によるスタック型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMを示す。図4において、図3と同一または対応する部分には同一の符号を付す。

【0039】図4に示すように、このスタック型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMにおいては、図3に示すプレーナ型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMと同様に、n型Si基板11中に設けられたpウエル12の表面にフィールド絶縁膜13が選択的に設けられて素子間分離が行われているとともに、このフィールド絶縁膜13で囲まれた部分におけるpウエル12にゲート絶縁膜14、ゲート電極15、ソース領域16およびドレイン領域17からなるnチャネルMISFETが形成されている。符号24は例えばSiO<sub>2</sub>膜からなる層間絶縁膜を示す。nチャネルMISFETのドレイン領域17の上側の部分におけるゲート絶縁膜14およ

び層間絶縁膜24にはコンタクトホール25が設けられている。コンタクトホール25内に埋め込まれたプラグ26の上に、下部電極としてのPt膜19、反応および/または拡散防止膜としてのCaF<sub>2</sub>膜21、強誘電体膜としてのSBT膜21、反応および/または拡散防止膜としてのCaF<sub>2</sub>膜22および上部電極としてのPt膜23が順次積層され、キャパシタが形成されている。

【0040】ここで、キャパシタ部におけるPt膜19、CaF<sub>2</sub>膜20、SBT膜21、CaF<sub>2</sub>膜22およびPt膜23の膜厚は、例えば、第1の実施形態と同様である。

【0041】この第3の実施形態によれば、スタック型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMにおいて、キャパシタのSBT膜21とPt膜19との間およびSBT膜21とPt膜23との間にそれぞれCaF<sub>2</sub>膜20およびCaF<sub>2</sub>膜22が設けられていることにより、SBT膜21とPt膜19およびPt膜23との間の反応および/または拡散を有効に防止することができる。これによって、特性が良好で信頼性が高いのスタック型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMを実現することができる。

【0042】図5に、1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMのメモリセルの等価回路を示す。図5において、WLはMISFETのゲート電極と接続されたワード線、BLはMISFETのソース領域と接続されたビット線を示す。キャパシタの一方の電極はMISFETのドレイン領域と接続され、キャパシタの他方の電極は所定の基準電位に設定されている。

【0043】以上、この発明の実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0044】例えば、上述の第1、第2および第3の実施形態において挙げた数値、材料、構造などはあくまで

も例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる数値、材料、構造などを用いてもよい

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、強誘電体膜とシリコン基体や金属膜や電極との間に、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種以上アルカリ土類金属元素のフッ化物からなる反応および/または拡散防止膜が設けられていることにより、強誘電体膜とシリコン基体や金属膜や電極との反応および/または拡散を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】CaF<sub>2</sub>の酸化反応におけるギブスの自由エネルギーの変化の温度依存性を計算により求めた結果を示す略線図である。

【図2】この発明の第1の実施形態によるFET型FeRAMを示す断面図である。

【図3】この発明の第2の実施形態によるプレーナ型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMを示す断面図である。

【図4】この発明の第3の実施形態によるスタック型の1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMを示す断面図である。

【図5】1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMのメモリセルを示す等価回路図である。

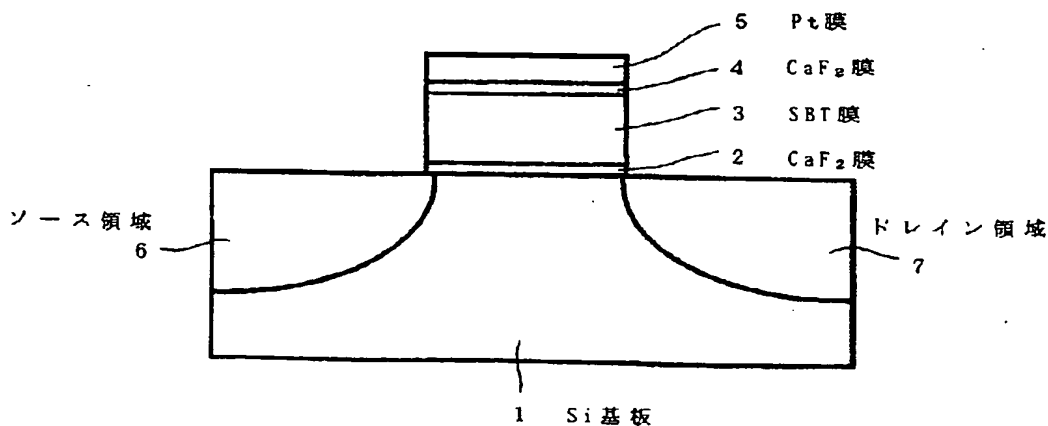
【図6】従来のFET型FeRAMを示す断面図である。

【図7】Pt/SBT界面からのBi4f7のXPSスペクトルの測定結果を示す略線図である。

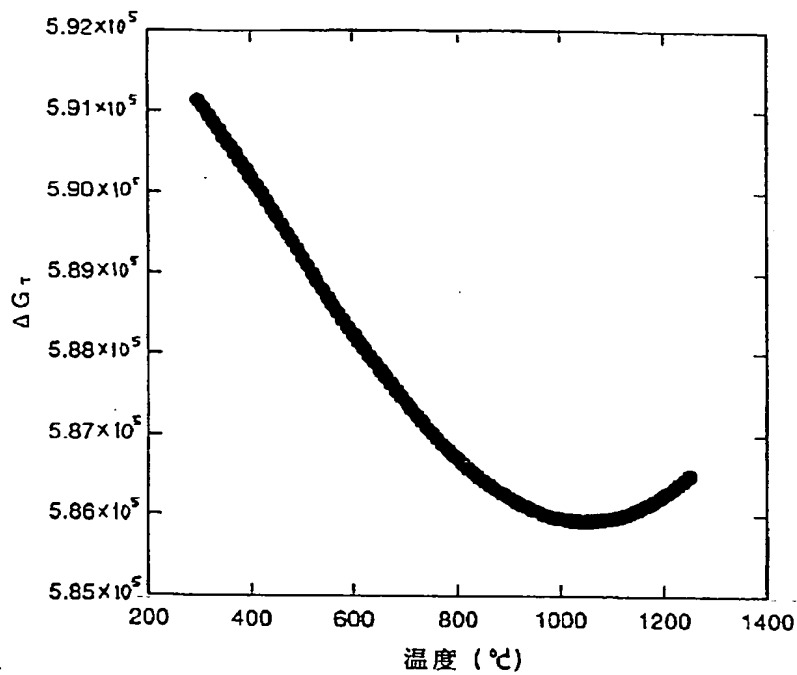
【符号の説明】

1・・・p型Si基板、2、4、22・・・CaF<sub>2</sub>膜、3、21・・・SBT膜、5、19、23・・・Pt膜

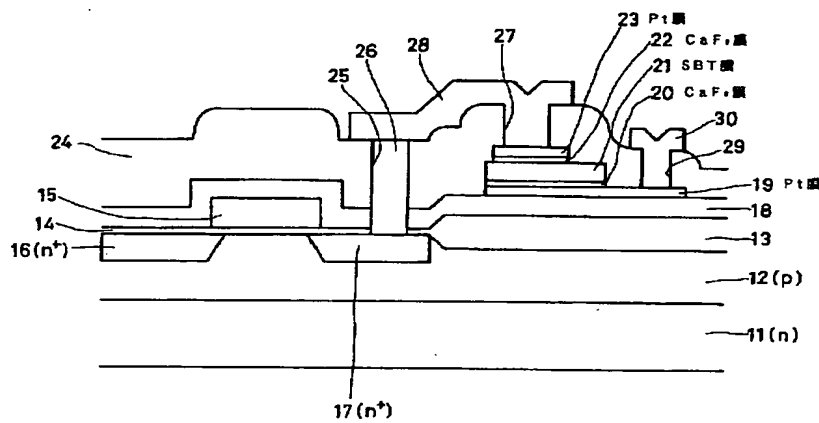
【図2】



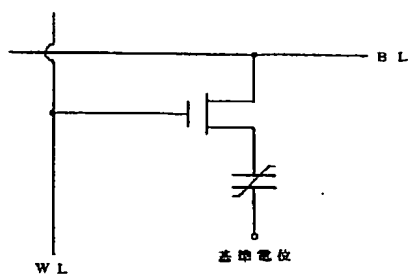
【図 1】



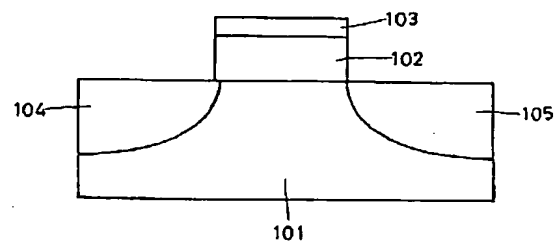
【図 3】



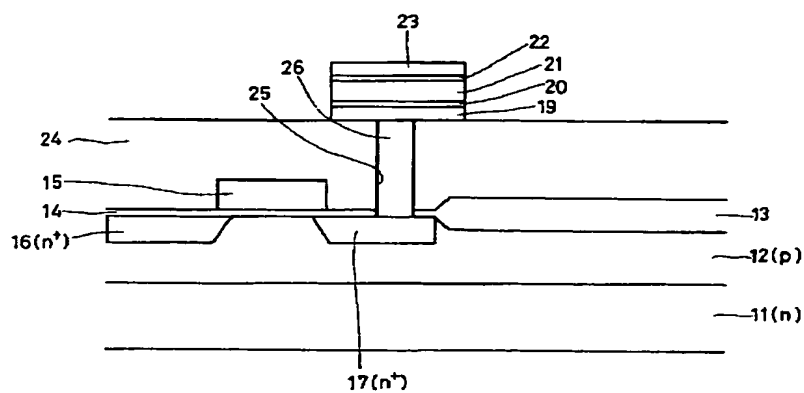
【図 5】



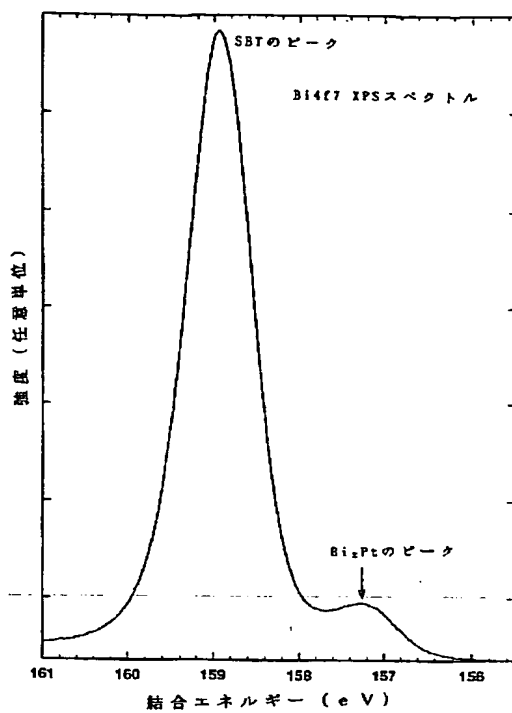
【図 6】



【図4】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

H O 1 L 21/8247

29/788

29/792